

Helsinki 17.11.2004

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Valtion teknillinen tutkimuskeskus
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20040743

Tekemispäivä
Filing date

31.05.2004

Etuoikeushak. no
Priority from appl.

FI 20035172

Tekemispäivä
Filing date

02.10.2003

Kansainvälinen luokka
International class

D21H

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Huokoinen paperin ja kartongin täyteaine tai päällystyspigmentti ja sen valmistus"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu: 50 €
Fee: 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite:	Arkadiankatu 6 A	Puhelin:	09 6939 500	Telefax:	09 6939 5328
	P.O.Box 1160	Telephone:	+ 358 9 6939 500	Telefax:	+ 358 9 6939 5328
	FIN-00101 Helsinki, FINLAND				

Huokoinen paperin ja kartongin täyteaine tai päällystyspigmentti ja sen valmistus

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista tärkkelyspohjaista pigmenttiä.

5

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 2 johdannon mukaista menetelmää sekä patenttivaatimuksen 12 mukaista käyttöä.

10

Nykyisin käytössä olevat painopaperilaadut ja pinnoitetut kartongit sisältävät huomattavia määriä epäorgaanisia mineraaleja joko täyteaineena tai päällystyspigmenttinä. Nämä aiheuttavat ongelmia kuidun kierrätyksessä, paperin poltossa sekä kompostoinnissa. Lisäksi mineraalit lisäävät huomattavasti paperituotteen painoa, millä on suuri merkitys esim. painettavien pakkausmateriaalien tuotannossa.

15

Tunnetaan myös synteettisiä orgaanisia pigmenttejä. Näillä on yleensä hyvät optiset ominaisuudet, jotka perustuvat niiden kykyyn sirottaa näkyvää valoa. Tunnettujen synteettisten muovipigmenttien varjopuolena on kuitenkin se, etteivät ne yksinään sovellu paperin päällystys tai täyteainepigmentiksi vaan tavallisesti niitä käytetään seostettuina mineraalipigmentteihin.

20

Patenttikirjallisuudesta on myös tunnettua pienikokoisten tärkkelysjyvästen käyttö joko sellaisenaan tai kemiallisesti muunneltuina paperin täyteaineena tai pinnoitteena. Tärkkelyspartikkelien valmistusta on kuvattu seuraavissa patenttijulkaisuissa:

25

US-patentissa 6.582.509 on esitetty menetelmä, jossa orgaaninen pigmentti valmistetaan turvottamalla tärkkelysjyväsiä niiden tilavuuden (2-4 kertainen alkuperäiseen verrattuna) ja plastisuuden lisäämiseksi, kuitenkin niin, ettei jyväs rakenne häviä. Turvotus tapahtuu vedessä gelatinoitumislämpötilan alapuolella. Jyvästen tilavuutta ja muotostabiilisuutta lisätään ristosilloittamalla. Niiden pinta voidaan myös hydrofoboida. Jyvästen sisälle muodostetaan kaasukuplia tai onteloita, joilla on valoa sirottava ominaisuus. Kuplat muodostetaan vettä tai liuotinta höyrystämällä tai imeytettyä kaasua vapauttamalla, tai syrjäyttämällä imeytettyä vettä liuottimien avulla. Onteloiden dimensiot turvotetuissa stabiloiduissa jyväsissä ovat 0,1 – 5 μm .

30

Tunnetuilla pigmenteillä on tärkkelyksen jyväsmuoto, mikä ei anna hyvää valonsirontakykyä tuotteille.

5 EP-hakemusjulkaisussa 1254939 on kuvattu menetelmä biopolymeeripohjaisten nanopartikkelien valmistamiseksi ekstrudoimalla plastisoitu biopolymeeri, kuten tärkkelys, poikkisidostavan kemikaalin läsnä ollessa. Liima valmistetaan reaktiivisella ekstruusiolla tärkkelyksestä, glyserolista ja glyoksaalista veden läsnäollessa ja tuotteeksi saadaan dispersio vedessä. Nanopartikkelien koot ovat < 1000 nm (50 – 250) ja edullisesti tärkkelyksellä on korkea amylopektiinipitoisuus. Lateksia käytetään aaltopahvin
10 valmistuksessa liimana.

Biopolymeerien nanopartikkeleita on esitetty hakemusjulkaisussa WO 00/69916. Näiden nanopartikkelien keskimääräinen partikkelikoko on < 400 nm. Biopolymeerinä on tärkkelys, tärkkelysjohdannainen tai polymeeriseos, jossa on vähintään 50 % tärkkelystä.
15 Poikkisidostus tapahtuu dialdehydeillä tai polyaldehydeillä, kuten glyoksaalilla. Mukana on plastisaattori, kuten glyseroli, prosessoinnin aikana. Dispersio valmistettiin granulaatista esimerkkien mukaan jauhamalla se ja seulomalla 150 µm:ä suuremmat partikkelit pois ja sekoittamalla jauhe veteen. Viskoosin geelivaiheen jälkeen muodostui homogeeninen, läpinäkyvä vaaleanruskea dispersio. Tunnetun tekniikan epäkohtana on se,
20 että dispersio muodostaa kuivuessaan läpinäkyvän kalvon. Tunnetut nanopartikkelit eivät siten sovellu paperin tai kartongin päällystyspigmentiksi tai täyteaineiksi, eikä tällaista käyttöä mainitakaan viitejulkaisussa.

US-patenttijulkaisussa 6.562.459 kuvataan sellaisten pyöreiden mikropartikkelien
25 valmistus, jotka koostuvat kokonaan tai osaksi ainakin yhdestä veteen liukenemattomasta polysakkaridista. Polysakkaridi on liuotettu orgaaniseen liuottimeen ja saostettu, mahdollisesti jäädytetty ja mikropartikkelit on erotettu. Näitä mikropartikkeleita on käytetty täyteaineina polymeereissä, aineiden erotuksessa ja diagnostiikkatesteissä. Mitään mainintaa pigmenttikäytöstä tai paperisovelluksista ei ole. Valmistuksessa on
30 käytetty amyloosirikastettua tärkkelystä tai lineaarista poly(1,4-alfa-D-glukaania). Suoraketjuiseen polyglukaaniin on seostettu mm. glykogeeniä ja amylopektiiniä. Tunnetussa ratkaisussa on hyödynnetty amyloosin/amyloosirikkaan tärkkelyksen liukenemattomuutta veteen, jolloin on jouduttu rajoittumaan suoraketjuiseen tärkkelykseen.

Käytetty liuotin, dimetyylisulfoksidi, on myrkyllinen kemikaali ja korkealla kiehuvana aineena vaikea poistaa tuotteesta, mikä rajoittaa tuotteen käyttökelpoisuutta.

5 FI-patenttijulkaisussa 98943 on esitetty menetelmä paperin tai kartongin ominaisuuksien parantamiseksi, ja etenkin ratkaisun kohteena on menetelmä, jossa paperin tai kartongin pinta käsitellään aineeseoksella, joka sisältää sideaine ja pigmenttiosan. Osa pigmentistä muodostuu polymeroituvien monomeerien ja modifioidun tärkkelyksen vesifaasi-polymerointituotteesta. Menetelmässä polymeroidaan vinyylisiä monomeerejä tärkkelyksen läsnäollessa. Reaktiossa monomeeriset yhdisteet oksastuvat tärkkelykseen ja 10 tuotetta on käytetty osittain korvaamaan mineraalisia pigmenttejä päällystyspastassa

Oksastusprosessi on monimutkainen ja saatava pigmentti on luonnontuotteen ja synteettisen polymeerin seos, mikä rajoittaa pigmentin kierrätettävyyttä ja biohajoamista.

15 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnetun tekniikan epäkohtia ja saada aikaan aivan uudenlainen pigmentti- ja täyteainetuote, joka perustuu tärkkelykseen.

Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että pigmentiltä ja vastaavasti täyteaineelta tarvittava valonsirontakyky voidaan saada aikaan tärkkelyspohjaisissa lähtöaineissa täysin erilaisella 20 ratkaisulla kuin tekniikan tasossa, jossa tuotetaan kiinteitä ja jäykkiä pigmenttipartikkeleita, nimittäin muokkaamalla lähtöaine jäykäksi vaahdoksi, joka sisältää sopivan kokoisia huokosia (mikrokapseleita). Tällainen stabiili vaahto voidaan tuottaa esimerkiksi dispergoimalla ilmaa tärkkelysjohdannaisten vesiliuoksiin tai vaahdottamalla tärkkelysjohdoksia ylikriittisessä kaasussa.

25

Polymeerimateriaalien vaahdotus on sinänsä hyvin tunnettua. Vaahdotukseen voidaan käyttää ilmaa tai muuta kaasua. Patenttikirjallisuudesta tunnetaan myös keinoja polymeerien vaahdottamiseksi ylikriittisellä hiilidioksidilla.

30 Niinpä US-patenttijulkaisusta 5 158 986 tunnetaan tapa valmistaa umpisoluista, mikrohuokoista materiaalia termoplastisista polymeereistä käsittelemällä niitä paineisella, ylikriittisessä tilassa olevalla hiilidioksidilla ja antamalla paineen sitten nopeasti alentua. Kuvatussa menetelmässä voidaan vaahdotettavana raaka-aineena käyttää PVC:tä, polyeteeni-tereftalaattia tai polyeteeniä. Kuvatussa menetelmässä vaahdotusaika vaihtelee

20 sekunnista 2 minuuttiin ja keskimääräiset huokoskoot ovat alueella 0,1 - 2,0 mikrometriä.

- 5 EP-hakemusjulkaisussa 376 064 on esitetty polymeerien vaahdottaminen hiilidioksidilla korotetussa paineessa ja lämpötilassa. Menetelmä sopii muoveille.

- 10 Hakemusjulkaisusta WO 91/09079 on tunnettua valmistaa huokoisia materiaaleja synteettisistä, biohajoavista polymeereistä käsittelemällä niitä niinikään ylikriittisellä hiilidioksidilla ja antamalla hiilidioksidin paineen sitten nopeasti alentua. Kuvatulla menetelmällä voidaan valmistaa vaahtoja polylaktideista, polyglykolideista ja niiden kopolymeereista. Patenttijulkaisussa kuvattu paineenalennusaika on 10 sekuntia.

- 15 JP-patenttihakemuksen 2003261707 mukaan termoplastisista polymeeripulvereista tai -partikkeleista voidaan valmistaa ylikriittisen hiilidioksidikäsitteilyn (80 bar, 40 °C, ja 30 min) ja ekstrudoinnin avulla vaahdotettua LDPE-eristettä esimerkiksi johdemateriaalien eristeeksi.

- 20 Myös patenttijulkaisu US 6558607 käsittelee polyolfinien vaahdottamista ylikriittisessä tilassa olevalla liuottimella avoimen huokosrakenteen omaavaksi materiaaliksi, joka soveltuu useisiin eri käyttötarkoituksiin mm. erotustekniikan, lääketieteen ja tekstiili-teollisuuden alalla.

- 25 Kaikissa edellä mainituissa julkaisuissa on vaahdotettu termoplastisia aineita. FI-patenttijulkaisussa 100803 kuvataan ylikriittisen hiilidioksidin käyttö veteen liukene-mattomien selluloosajohdannaisten vaahdottamiseksi, jolloin selluloosajohdos saatetaan kosketuksiin korkeapaineisen hiilidioksidin kanssa kalvon, kuidun tai vastaavan kiinteän kappaleen muodossa. Menetelmällä saadaan aikaan ontot tai sisältä hyvin huokoiset selluloosajohdoskuidut.

- 30 Mitään mainintaa valmistettavien vaahdotettujen tuotteiden käytöstä esim. paperin tai kartongin pigmentteinä tai täyteaineina edellä esitetyistä viitejulkaisuista ei löydy. Keksinnön mukaan on sen sijaan todettu, että tärkkelysvaahdot/mikrokapselit ovat varsin hyödyllisiä paperin pigmentteinä ja etenkin täyteaineina, jolloin voidaan tuottaa täysin mineraalipartikkeliton paperi tai kartonki, jolla on hyvät optiset ominaisuudet. Lisäksi

materiaali antaa täyteaineena käytettynä paperille tai kartongille hyvät mekaaniset ominaisuudet, koska tärkkelys ja tärkkelysjohdannaiset tarttuvat hyvin kuituihin.

5 Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle tuotteelle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa. Keksinnön mukaiselle menetelmälle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 2 tunnusmerkkiosassa.

10 Keksinnöllä saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä, kuten yllä todetaan, keksinnön mukaisesti voidaan valmistaa orgaanisista luonnon materiaaleista (esim. tärkkelyksestä) prosessoimalla mikrohuokoista vaahtoa, joka voidaan stabiloida mikrokapseleiksi. Mikrokapselien sisähalkaisijan ja seinäpaksuuden optimoinnilla saadaan materiaalin valonsirontakyky maksimoiduksi, eli rakenteella on hyvät opasiteettiominaisuudet (yleensä yli 80 %, etenkin yli 85 %). Mikrokapselirakenteelle on myös ominaista massaansa nähden hyvät lujuusominaisuudet. Mikrohuokoisen rakenteen vuoksi materiaalille on myös
15 käyttösovelluksen kannalta oleellista hyvät absorptio-ominaisuudet.

Valmistettua materiaalia voidaan käyttää paperin täyteaineena tai paperin päällysteenä mineraalisten täyteaine- tai päällystepigmenttien sijasta sovelluksissa, joissa halutaan paperille alhainen neliömassa, tai halutaan että paperi on täysin kierrätettävissä
20 (poltettavissa ilman merkittävää tuhkan muodostusta).

Keksinnön avulla voidaan korvata paperin mineraaliset täyte- tai päällysteaineet uusiutuvilla orgaanista alkuperää olevilla materiaaleilla ilman, että paperin loppukäytön kannalta merkittävät ominaisuudet heikkenevät. Korvaamalla mineraaliset täyte- tai
25 päällystepigmentit voidaan valmistaa neliömassaltaan kevyempää paperia, jolloin vähennetään logistiikka kuluja ja saadaan enemmän painopintaa samalla massalla. Orgaanista alkuperää olevat täyte- tai päällysteaineet poistavat myös ongelmat paperin poltossa syntyvän tuhkan ja/tai siistauslietteen loppukäsittelyn osalta.

30 Yhdistelemällä tärkkelysjohdannaisia tai käyttämällä useampifunktionaalisia tuotteita voidaan tärkkelysgeelien/-vaahtojen ominaisuuksia varioida. Hyväksi kombinaatioksi on osoittautunut mm. hydroksialkyylitärkkelystä ja tärkkelysalkenyyilisukkinaattia sisältävä formulaatio.

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen avulla oheisiin piirustuksiin viitaten.

5 Kuviossa 1 on esitetty SEM-kuva dispergaattorilla valmistetuista mikrokuplista (lähtöaine LN 100).

Esillä olevassa keksinnössä valmistetaan huokoista tärkkelysmateriaalia, jossa on mikrokuplia/-kapseleita. Mikrokuplien voidaan määritellä olevan lähinnä kaasutäytteisiä pieniä, epästabiileja palloja liuoksessa. Mikrokuplaa pitää koossa ohut nestemäinen seinämä, filmi. Mikrokapselit ovat stabiloituja mikrokuplia. Ne ovat partikkeleita, joiden keskihalkaisija on noin 0,1 – 10 μm , ja jotka koostuvat ytimestä ja yleensä kiinteästä kapseliseinämästä. Ydin on kaasutäyteinen (ontto). Yleensä materiaalien kokonaishuokoisuus on 10 – 85 til.-%, edullisesti noin 30 – 80 til.-%, etenkin 40 – 75 til.-%.

15 Tuotteet ovat stabiileja. Tunnetusti vaahtojen, partikkelidispersioiden ja emulsioiden stabiilisuus riippuu useista tekijöistä, mutta yksi tärkeä tekijä on faasien välisten filmien stabiilisuus (elinikä). Näiden filmien stabilointi edellyttää, että neste sisältää jotain orgaanista tai epäorgaanista ainesta. Puhtaat nesteet eivät mm. muodosta vaahtoa sellaisenaan. Mikrokuplien eli kaasunesterajapinnan filmien elinikää lyhentävät lähinnä pintajännitysvoimat, jotka kasvattavat painetta kuplan sisällä. Paineen kasvaessa riittävän suureksi kuplan rakenne hajoaa. Kuplia voidaan stabiloida eri menetelmillä, joista mainittakoon ristosilloittaminen linkittyvillä pinta-aktiivisilla aineilla, jolloin pintajännitys alenee. Pinta-aktiivisina aineina käytetään esimerkiksi anionisia, kationisia tai non-ionisia amfifiilisiä kemikaaleja (nk. kokoojat, esim. amiinit, ksantaatit, sulfaatit). Tuloksena on 25 kovakuorinen mikrokapseli, jossa kuori koostuu orgaanisesta materiaalista.

”Stabiililla” vaahdolla tarkoitetaan tällöin sitä, ettei vaahto ja sen kupla hajoa merkittävässä määrin varastoinnin aikana (esim. 1 – 10 viikon aikana) tai lopputuotteessa, 30 vaan rakenne säilyy olennaisen huokoisena paperissa tai kartongissa.

Pinta-aktiivisen aineen konsentraation tulee olla selvästi yli kriittisen misellinmuodostuskonsentraation (c.m.c).

Keksintö sisältää vaihtoehtoisia menetelmiä mikrokuplien tuottamiseksi.

- 1) Liuotetaan tärkkelyksen vesigeeliin ilmaa tai muuta kaasua alhaisessa lämpötilassa mahdollisesti ylipaineessa. Lämpötilaa nostamalla saadaan aikaan kaasu/neste-faasierotus eli kuplien muodostuminen. Ristisilloitetaan, jolloin tuotteeksi saadaan stabiili vaahto.
- 2) Tärkkelysgeeliin sekoitetaan ilmaa ja vaahdotettu geeli jäädytetään erittäin nopeasti. Vaahto stabiloituu. Kun vesi poistetaan alhaisessa lämpötilassa, niin kuplakoko ei enää kasva, vaan saadaan pienet kuplat ja kapea kuplakokojakauma.
- 3) Hyödynnetään proteiinien vaahdotuksessa käytettyjä menetelmiä, kuten ultraääni-käsittelyä. Käyttämällä korkean intensiteetin ultraääntä on mahdollista aikaansaada n. 2 mm mikrokuplia. Primäärinen hapetin on peroksidi (H_2O_2), joka tuotetaan sonokemiallisesti hapestä ja vedestä akustisen kavitaation aikana. Näin tuotettujen mikrokuplien on havaittu olevan erittäin stabiileja kestäen jopa usean viikon säilytyksen.
- 4) Elektrolyysiflotaatiolla voidaan päästä tunnetuilla tekniikoilla helposti 10 – 20 mm kuplakokoon. Vaahdotettavan materiaalin ominaisuuksia muokkaamalla sekä pinta-aktiivisia aineita ja suoloja lisäämällä voidaan kuplakokoa edelleen pienentää.
- 5) Elektrolyysillä tuotetun vaahdon etuna on korkea kuplamäärä ja yksinkertainen tekniikka, joten menetelmä on kustannustehokas.
- 6) Muodostetaan tärkkelysten vesiliuosten ja orgaanisten liuottimien kanssa mikrokuplainen emulsio intensiivisessä sekoituksessa. Menetelmä edellyttää pinta-aktiivisten aineiden ja ristisilloitusreagenssin käyttöä. Menetelmällä päästään alle 2 mikronin kapselikokoon ja erittäin stabiiliin rakenteeseen.
- 7) Tärkkelyksestä valmistettua johdosta, kuten esterä tai eetteriä, saatetaan kosketukseen korkeapaineisen hiilidioksidin kanssa. Hiilidioksidin paine, lämpötila ja tärkkelysjohdosten paineistusaika hiilidioksidissa valitaan tärkkelysjohdoksen koostumuksen, mittasuhteiden ja halutun lopputuloksen mukaan sellaiseksi, että korkeapaineista hiilidioksidia tunkeutuu kiinteään tärkkelysjohdokseen, joka hiilidioksidin vaikutuksesta turpoaa. Hiilidioksidiin voidaan tarvittaessa lisätä apuaineita, kuten pienimolekyylisiä alkoholeja, orgaanisia happoja tai estereitä. Keksinnön mukaisessa menetelmässä korkeapaineisessa

menetelmässä korkeapaineisessa hiilidioksidissa turvonneen tärkkelysjohdoksen paine alennetaan nopeasti niin, että paineenalennuksen jälkeen saadaan aikaan huokoista materiaalia. Paineen alennus voidaan tehdä esimerkiksi antamalla turvonneen tärkkelysjohdoksen kanssa kosketuksissa olevan hiilidioksidin purkautua alhaisempaan paineeseen. Paineenalennusnopeus ja hiilidioksidin loppupaine valitaan siten, että saadaan haluttua mikrohuokoista tärkkelysmateriaalia.

Erityisen edullisia menetelmävaihtoehtoja ovat etenkin vaihtoehdot 5 ja 6:

- 10 Ilman dispergointi tärkkelyksen vesiliuokseen intensiivisen sekoituksen alla (vaihtoehto 5). Käyttämällä liukenevia tärkkelysjohdannaisia on mahdollista valmistaa sopivia mikrokuplaisia tuotteita. Tärkkelys liuotetaan veteen noin 1 – 30 paino-% liuokseksi, edullisesti noin 5 – 20 paino-% liuokseksi, sopivimmin noin 10 – 15 paino-% liuokseksi, ja liuokseen lisätään liuotinseos. Veden pintajännityksen vähentämiseksi lisätään edelleen pinta-
- 15 aktiivisia aineita. Stabiiliuden lisäämiseksi voidaan myös lisätä vähäisiä määriä (0,01 – 10 paino-%, tyypillisesti noin 0,1 – 5 paino-%) silloitusainetta, kuten glyksaalia, tärkkelyspitoiseen liuokseen. Tämän jälkeen liuosta sekoitetaan suuren nopeuden sekoittajalla 1 – 60 minuutin, edullisesti noin 2 – 30 minuutin ajan. Saadaan stabiloituja vaahtoja, joiden kuplakoot keskimäärin ovat korkeintaan noin 10 mikrometriä, tyypillisesti
- 20 0,1 – 5 mikrometriä, edullisesti noin 0,5 – 3 mikrometriä.

- Tärkkelysjohdannaisen vaahdotus pääasiassa hiilidioksidia sisältävän aineen kanssa, korostetussa paineessa ja lämpötilassa (vaihtoehto 6). Menetelmässä tärkkelysjohdannainen, kuten tärkkelysesteri tai -etteri saatetaan kosketuksiin pääasiassa
- 25 hiilidioksidia sisältävän aineen kanssa, minkä jälkeen paineen annetaan nopeasti alentua siten, että paineenalennuksen jälkeen saadaan mikrohuokoista tärkkelysesteriä tai -etteriä, joissa huokosten keskimääräinen läpimitta on alle 50 mikrometriä. Huomautettakoon, että tässäkin tapauksessa saadaan stabiileja vaahtoja, joissa merkittävä määrä kuplista (ainakin 20 %) ovat kooltaan korkeintaan 10 mikrometriä. Edullisesti keskimääräinen kupla koko
- 30 on alle 10 mikrometriä, tyypillisesti noin 0,1 – 5 mikrometriä.

Paine on yleensä 100 – 310 baria lämpötila 50 – 100 ° C. Tärkkelysjohdannaisen kanssa kosketuksissa olevan hiilidioksidin on lisätty pienimolekyylisiä alkoholia tai esterä, jonka

määrä on noin 1 – 15 paino-%. Paine alennetaan oleellisesti alhaisempaan paineeseen 0,08 – 7 sekunnin kuluessa.

- 5 Tärkkelysjohdannaisen DS on tässä vaihtoehdossa sopivimmin ainakin 0,5, edullisesti ainakin 1,0.

Valittavan menetelmävaihtoehdon mukaan keksinnössä käytetään erilaisia tärkkelyksen lähtöaineita.

- 10 Yleisesti ottaen keksintöä varten natiiveja tärkkelyksiä voidaan muokata useilla eri tavoilla; tärkkelyksen moolimassaa voidaan alentaa kemiallisesti tai entsymaattisesti, jolloin saadaan korkeampi kuiva-aine ilman korkeaa viskositeettiä. Tällöin tärkkelysgeelin valmistamiseen ei välttämättä tarvita keittoa. Jos taas on tarpeen saada korkea viskositeetti, mutta ei korkeaa kuiva-ainetta, voidaan valmistaa korkean molekyylipainon omaavia, 15 veteen liukenevia hydroksyylipropyyli-johdannaisia eri substituutioasteilla, jotka silloittuvat kuten tärkkelys.

- Tärkkelyksestä voidaan valmistaa anionisia (karboksimeetyylitärkkelys, tärkkelys-sukkinaatti) tai kationisia johdannaisia (esim. itsestään dispergoituvat kationiset 20 tärkkelyseetterit) tai ristisilloittuvia johdannaisia (UV-kovetteiset kaksoissidokselliset johdannaiset, akrylaatit).

- Tilanteen mukaan on mahdollista käyttää erilaisten tärkkelysjohdannaisten seoksia. Niinpä yhdistelemällä tärkkelysjohdannaisia tai käyttämällä useampifunktionaalisia tuotteita 25 voidaan tärkkelysgeelien/-vaahtojen ominaisuuksia varioida. Hyväksi kombinaatioksi on osoittautunut mm. hydroksialkyyliitärkkelystä ja tärkkelysalkenyyliisukkinaattia sisältävä formulaatio.

- Tyypillisesti tärkkelysjohdannainen on siten natiivista tärkkelyksestä, hydrolysoidusta 30 tärkkelyksestä, hapetetusta tärkkelyksestä, silloitetusta tärkkelyksestä tai gelatinoidusta tärkkelyksestä valmistettu tärkkelysesteri, tärkkelyseetteri, tärkkelyksen sekaesteri/eetteri tai oksastettu tärkkelys. Tärkkelys puolestaan voi pohjautua mihin tahansa luonnon tärkkelykseen, jonka amyloosipitoisuus on 0 - 100 % ja amylopektiinipitoisuus 100 - 0 %.

Niinpä tärkkelys voi olla peräisin ohrasta, perunasta, vehnästä, kaurasta, herneestä, maissista, tapiokasta, sagosta, riisistä tai sentapaisesta mukula- tai viljakasvista.

5 Erityisen edullisesti keksinnössä käytettävä tärkkelysjohdannainen pohjautuu mainituista luonnontärkkelyksistä hapettamalla, hydrolysoimalla, silloittamalla, kationoimalla, oksastamalla, eetteröimällä tai esteröimällä valmistettuihin tuotteisiin.

Edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on hydroksialkyloitu tärkkelys tai tämän esteri. Tällöin erityisen edullisia ovat hydroksipropyylitärkkelys, jonka
10 molaarinen substituutioaste on enintään 1,4, edullisesti enintään 2 ja erityisesti enintään 1, ja hydroksipropyylitärkkelysesterit, joiden molaarinen substituutioaste on enintään 1,4, edullisesti enintään 1 ja erityisen edullisesti 0,1 - 0,8, ja substituutioaste on vähintään 2, edullisesti 2,5 - 3.

15 Toisen sovelluksen mukaan käytetään tärkkelysalkenyylisukkinaattia, jossa on lineaarinen tai haaroittunut alkenyyliiryhmä, jossa tyypillisesti on 3 - 24 hiiliatomia (esimerkiksi oktenyyliiryhmä).

Kolmannen vaihtoehdon mukaan käytetään tärkkelyspohjaista komponenttia, joka on
20 peräisin tärkkelyksen ja yhden tai useamman alifaattisen C₂₋₂₄-karboksyylihapon muodostamasta esteristä. Tällaisen esterin karboksyylihappokomponentti voi tällöin olla johdettu alemmasta alkaanihaposta, kuten etikkahaposta, propionihaposta tai voihaposta tai näiden seoksesta. Karboksyylihappokomponentti voi kuitenkin myös olla peräisin luonnossa esiintyvistä tyydytetystä tai tyydyttämättömästä rasvahaposta. Näistä voidaan
25 esimerkkeinä mainita palmitiinihappo, steariinihappo, öljyhappo, linolihappo ja näiden seokset. Esteri voi myös koostua sekä pitkä- että lyhytketjuisista karboksyylihappokomponenteista. Esimerkkinä mainittakoon asetaatin ja stearaatin sekaesteri. Esterin muodostamiseen voidaan tunnetusti tavalla happojen ohella myös käyttää vastaavia happoanhydridejä sekä happoklorideja ja muita vastaavia reaktiivisia happojohdannaisia.

30 Tärkkelyksen rasvahappoesterien valmistus tapahtuu esim. kuten on esitetty alan julkaisuissa Wolff, I.A., Olds, D.W. ja Hilbert, G.E., The acylation of Corn Starch, Amylose and Amylopectin, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1952) 346-349 tai Gros, A.T. ja Feuge, R.O., Properties of Fatty Acid Esters of Amylose, J. Amer. Oil Chemists' Soc 39 (1962) 19 - 24.

Esimerkkinä sopivasta valmistusprosessista mainittakoon FI-patentissa 107386 mainittu menetelmä, jossa esteröinti suoritetaan paineen alaisena.

- 5 Erään edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on esteröity tärkkelys, edullisimmin tärkkelysasetti, jonka substituoaste on 0,5 – 3, edullisesti 1,5 – 3 ja sopivimmin 2 – 3.

- 10 Edellä mainituista tärkkelysjohdannaisista voidaan edelleen valmistaa transglykosylaatio- tuotteita saattamalla johdannainen reagoimaan happamissa olosuhteissa sellaisen alkanolin kanssa, joka sisältää 1 – 5 hydroksyyli ryhmää, ja ottamalla reaktiotuote talteen tai jatkoprosessoimalla, joka voi edelleen uusi reaktiovaihe tai sekoitusvaihe.

- 15 Menetelmällä voidaan valmistaa edullisesti ja yksinkertaisella käsittelyllä mikrohuokoista tärkkelysjohdosmateriaalia esimerkiksi paperin täyteaineeksi, jne.

- 20 Materiaalin kokonaishuokoisuuteen, huokoskoon ja huokosten laatuun (avoin/suljettu) voidaan vaikuttaa vaahdotusolosuhteita, eli painetta, lämpötilaa ja apuaineen määrää ja laatua sekä vaahdotettavan materiaalin substituoastetta säätämällä.

- 25 Valonsironnan mallintamisen perusteella vaahdotetun materiaalin huokoskoko on yleensä noin 0,1 – 10 mikrometriä (μm), edullisesti alle $1\mu\text{m}$, jopa 100 – 200 nm, ja kokonais- huokoisuus 75 %, kun yksittäinen partikkeli on alle $5\mu\text{m}$, tai pienimmän huokoskoon ollessa kyseessä $1\mu\text{m}$ halkaisijaltaan.

- 30 Esillä olevien tuotteiden sovellusalueita ovat paperit ja kartongit, maalit, muovit, kumit, kosmetiikkatuotteet, hygieniatuotteet sekä pesuaineet ja muut kemikaalituotteet.

- Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan muutaman ei-rajoittavan sovellutusesimerkin avulla.

Esimerkit:**Esimerkki 1****Vaahdotus dispergaattorilla (emulsion muodostus) – menetelmävaiheiden****5 yleiskuvaus:**

Tutkittiin kuplanvalmistusta emulsiotekniikan avulla, jolloin kuplat saatiin aikaan voimakkaalla sekoituksella. Käytettiin emulsion muodostukseen korkean sekoitusnopeuden dispergaattoria (IKA, Ultra Turrax® T 25 Basic).

10

Mahdollisimman liukoinen tärkkelys liuotettiin veteen joko 10 tai 15 % seokseksi.

Käytettyjä tärkkelyksiä ovat LN 100, LM 100, C*em Cap Cerestar, dispersio (9 DIP-2103), TL-tärkkelys, Hylon-7 maissitärkkelys ja erilaiset näistä muodostuvat seokset.

15 LM100 Amyloosirikkaasta tärkkelyksestä (Hylon VII) valmistettu kylmään veteen liukoinen hydroksipropyylitärkkelys. Valmistettu patentin FI 107930 mukaisella menetelmällä

C*EmCap Tärkkelysoktenyyilisukkinaatti (Cerestar)

20 LN100 Kylmävesiliukoinen hydroksipropyloitu perunatarkkelys. Valmistettu patentin FI 107930 mukaisella menetelmällä

9DIP-2103 Asetyloidusta tärkkelysjohdannaisesta patenttihakemuksen FI 20021730 mukaisella menetelmällä valmistettu vesidispersio

TL-tärkkelys Patenttihakemuksen WO/068884 mukainen vesiliukoinen tärkkelyskoostumus

25

LN 100 on tehokas paksuntaja ja geeliyttäjä.

30

Seokseen lisättiin vesiliuosta pienempi määrä veteen liukenematonta liuotinta tai öljyä sekä etanolia tai isopropanolia sopivassa suhteessa tai ei käytetty lainkaan muita nesteitä kuin vettä. Testattuja liuottimia: mineraalitärpätti, tärpätti, LIAV, heksaani, kloroformi, rypsiöljy, pellavaöljy. Seokseen lisättiin edelleen pinta-aktiivisia aineita (kokooja ja vaahdote) sekä ristisilloittajaa. Käytetyt kokoojat olivat pääasiassa kationisia amiineja: dodekyyliamiini hydrokloridi, oktadekyyliamiini hydrokloridi, di (C12-C18) alkyylimetyyli-ammoniumkloridi (kauppanimi A18). Vaahdotteina on käytetty metyyli-

isobutylikarbinolia (käytetty lyhenne MIBC) ja polypropyleeni glykoli metyylietteriä (kauppanimi Dow Froth). Ristisilloittajina ja stabiloijana on käytetty pääasiassa glyoksaalia, mutta myös Cymel-hartsia (Cytec Industries Inc.). Tuloksena on tavallisesti syntynyt valkoista, stabiilia ja mikrokuplaista vaahtoa.

5

Seosta on sekoitettu dispergaattorilla tapauskohtaisesti 5 – 15 min. (yleisesti noin 1 – 60 min.) sekoituksen kierrosnopeudella 11 000 – 22 000 rpm (yleisesti noin 5 000 – 30 000 rpm). Ennen sekoitusta seos oli tavallisesti harmahtavaa, mutta alkoi tavallisesti muuttua valkoiseksi tai vaaleaksi jäykähköksi vaahdoksi heti sekoituksen alettua. Muodostuneita
10 vaahtoja on analysoitu tavallisesti valomikroskoopilla, laser-partikkelikokoanalysaattorilla sekä myös SEM-mikroskoopilla. Muodostuneiden mikrokuplien keskimääräinen halkaisija on ollut toistaiseksi parhaimmillaan 1,2 mikrometriä, jolloin 95 % kuplista oli 1,7 mikrometriä. Kuplat valmistettiin tällöin seoskoostumuksella LN 100, A18, glyoksaali, MIBC, mineraalitärpätti ja etanoli (suhteessa 1:4).

15

Menetelmää voidaan myös käyttää ilman liuottimia, jolloin valmistus tapahtuu vesifaasissa. Niinpä lähtöaineena käytettiin tällöin LN 100:n ja korkean kiintoainepitoisuuden omaavan dispersion (9 DIP-2103) seosta veteen sekoitettuna. Kokoojana käytettiin A18:aa ja lisäksi on käytetty MIBC:a ja glyoksaalia. Tuloksena syntyi stabiilia ja mikrokuplaista vaahtoa.

20

Esimerkki 2

Kuvion 1 vaahton valmistus dispergaattorilla:

80 g 15 % LN100-tärkkelyksen vesiliuosta ja 20 g 9DIP-2103-dispersiota punnittiin
25 dekantterilasiin. Seokseen lisättiin 50 ml Millipore-vettä, 0,1 g A18-kokoojakemikaalia, 2 ml metyyli-isobutylikarbinoli-vaahdotetta ja 0,2 ml glyoksaalia. Harmahtavaa seosta sekoitettiin spaattelilla, minkä jälkeen käynnistettiin varsinainen sekoitus dispergaattorilla. Sekoitusaika kokeessa oli 5 minuuttia ja sekoitusnopeus 22 000 rpm. Tuotteena syntyi valkoinen, tasainen vaahto (pienimmät kuplat halkaisijaltaan 1 mikrometri) (ks. kuvio 1).

30

Esimerkki 3

Mikrokuplien valmistaminen sähköflotaatiomenetelmällä

Koejärjestelyt:

- 5 Myös sähköflotaatiomenetelmää on testattu tärkkelyspohjaisten mikrokuplien tuottamisessa. Testejä tehtiin Geologian Tutkimuskeskuksen valmistamalla, laboratoriomittakaavan (400 ml) flotaatiokennolla. Elektrolyytteinä kokeissa käytettiin natriumkloridia ja natriumsulfaattia. Testattuja tärkkelyksiä olivat perunatärkkelys (Merck), Hylon-7 maissitärkkelys ja hydroksipropyloitu perunatärkkelys LN 100. Pintajännityksen
- 10 alentajina ja stabilioijina käytettiin pinta-aktiivisia kokoojakemikaaleja (natriumlauryylisulfaatti ja amiinikokooja Raiflot) sekä vaahdotetta (MIBC: metyyli-isobutyrylikarbinoli). Tärkkelys liuotettiin veteen ja sitä lämmitettiin hieman (yleensä 30 – 35 °C) liukenemisen tehostamiseksi. Liukenematon osa suodatettiin tavallisesti pois. Muut reagenssit lisättiin liuokseen sen jälkeen. Flotaatiokennoon kytkettiin jännite (~10 V, virta 1-2 A) ja
- 15 vaahdotus aloitettiin. Kaasutäytteiset mikrokuplat nousivat kennon yläosaan vaahtona, josta sitä voitiin kuoria jatkuvasti erilliseen astiaan. Valkoista vaahtoa muodostui tavallisesti 5 – 20 min. ajan.

Valmistusesimerkki:

- 20 Hylon-7 maissitärkkelystä (10 g) sekoitettiin 370 ml:aan Millipore-vettä ja seosta lämmitettiin 30 °C:ssa 5 minuuttia. Lämmitettäessä tärkkelys geeliytyi niin paljon, ettei suodatus onnistunut. Pieniä määriä kiintoainetta sisältänyt seos laitettiin sähköflotaatiokennoon, johon lisättiin 8 ml elektrolyyttiä (NaCl, 200 g/l), 0,8 g kokoojakemikaalina käytettyä
- 25 natriumlauryylisulfaattia sekä 4 ml:aa MIBC-vaahdotetta. Kennoon kytkettiin jännite (~10 V) ja vaahdotus aloitettiin. Vaaleaa vaahtoa muodostui ja nousi kennon pinnalle, josta sitä valui kennon sivuputkea pitkin toiseen astiaan. Kymmenen minuutin kuluttua koe lopetettiin, koska jännite alkoi laskea eikä vaahtoa juuri enää muodostunut. Vaahdossa näkyi suuria vaahtokuplia, mutta myös pieniä kuplia. Näytettä kuivattiin huonelämpö-
- 30 tilassa.

Esimerkit 4 – 12**Ylikriittisessä hiilidioksidissa valmistetut mikrokuplat****Esimerkki 4**

5

Tärkkelysasetaattijauhetta (5,5 g), jonka asetylointiaste oli 2,8, ladattiin sylinteriin, jonka kumpikin pää suljetaan teräsritilöillä. Näyte ladattiin siten, että se oli eristetty kummastakin ritilästä vanukerroksella. Sylinteri sijoitettiin 50 ml:n tilavuiseen palloventtiilillä varustettuun lämmitettävään korkeapainereaktoriin, joka paineistettiin hiilidioksidilla 230 barin paineeseen. Lämpötila nostettiin 90 °C:seen. Lämpötila mitattiin reaktoriastian kannesta, sen sisäpuolelta. Kokeen lopussa laite laukaistiin, jolloin hiilidioksidin pääosa poistui n. 100 millisekunnissa. Käsittelyaika oli 150 minuuttia. Altistuksen aikana reaktorin sisälämpötila oli noin 90 °C. Astian ulkolämpötila pidettiin sähkösukalla n. +90...95 °C:ssa. Hiilidioksidin sisältämä etanoli (10 paino-%)

15 annosteltiin imeyttämällä sitä laskettu määrä vanuun toiseen, lämmitettyyn patruunaan, jonka läpi CO₂ johdettiin reaktoriin. Annostelun jälkeen vanu oli täysin kuiva.

Elektronimikroskooppisella tarkastelulla voitiin todeta, että käsittelyllä saatiin muodostettua tärkkelysjohdosmateriaaliin avoimia, noin 10 µm halkaisijaltaan olevia huokosia.

20

Esimerkki 5 (vertailuesimerkki)

Esimerkin 1 mukaisella koejärjestelyllä käsiteltiin 5,8 g tärkkelysasetaattia, jonka asetylointiaste oli 2,8. Käsittelylämpötila oli 90 °C, paine 220 bar ja etanolipitoisuus 0. Käsittelyaika oli 135 minuuttia. Käsittelyn tuloksena ei muodostunut materiaaliin huokosrakennetta.

25

Esimerkki 6

30

Esimerkin 1 mukaisella koejärjestelyllä käsiteltiin 5,7 g tärkkelysasetaattia, jonka asetylointiaste oli 1,7. Käsittelylämpötila oli 83 °C, paine 220 bar ja etanolipitoisuus 5 %. Käsittelyaika oli 125 minuuttia. Käsittelyllä saatiin muodostettua ulkopinnaltaan suljettu rakenne, joka sisälsi homogeenisesti kautta rakenteen 1-2 µm:n suuruisia huokosia.

Esimerkki 7 (vertailuesimerkki)

- 5 Esimerkin 1 mukaisella koejärjestelyllä käsiteltiin 5,4 g tärkkelysasetaattia, jonka asetylointiaste oli 1,7. Käsittelylämpötila oli 82 °C, paine 220 bar ja etanolipitoisuus 0. Käsittelyaika oli 125 minuuttia. Käsittelyllä ei muodostunut materiaaliin huokosia.

Esimerkki 8 (vertailuesimerkki)

- 10 Esimerkin 1 mukaisella koejärjestelyllä käsiteltiin 6,0 g tärkkelysasetaattia, jonka asetylointiaste oli 0,05. Käsittelylämpötila oli 81 °C, paine 222 bar ja etanolipitoisuus 5 %. Käsittelyaika oli 135 minuuttia. Materiaaliin ei muodostunut huokosia.

Esimerkki 9 (vertailuesimerkki)

- 15 Esimerkin 1 mukaisella koejärjestelyllä käsiteltiin 5,4 g tärkkelysasetaattia, jonka asetylointiaste oli 0,05. Käsittelylämpötila oli 84 °C, paine 220 bar ja etanolipitoisuus 0. Käsittelyaika oli 135 minuuttia. Materiaaliin ei muodostunut huokosia.

20 Esimerkki 10

- Esimerkin 1 mukaisella koejärjestelyllä käsiteltiin 5,7 g tärkkelysasetaattia, jonka asetylointiaste oli 2,8. Käsittelylämpötila oli 81 °C, paine 220 bar ja etanolipitoisuus 5 %. Käsittelyaika oli 125 minuuttia. Käsittelyn tuloksena saatiin huokoista materiaalia, jossa oli
25 avoimia huokosia kahta kokoluokaa, 20µm ja 2-3 µm.

Esimerkki 11

- 30 Esimerkin 1 mukaisella koejärjestelyllä käsiteltiin 5,6 g tärkkelysasetaattia, jonka asetylointiaste oli 2,8. Käsittelylämpötila oli 81 °C, paine 220 bar ja etanolipitoisuus 0. Käsittelyaika oli 130 minuuttia. Käsittelyn tuloksena saatiin pinnalta suljettua materiaali, joka sisälsi vähän kooltaan 1-50 µm olevia umpirakenteisia huokosia.

Esimerkki 12

Esimerkin 1 mukaisella koejärjestelyllä käsiteltiin 5,5 g tärkkelysasetaattia, jonka asetylointiaste oli 0,8. Käsittelylämpötila oli 81 °C, paine 220 bar ja etanolipitoisuus 5 %.

- 5 Käsittelyaika oli 60 minuuttia. Käsittelyn tuloksena saatiin huokoista materiaalia, jossa oli avoimia huokosia kahta kokoluokaa, 40µm ja 3-4 µm.

Patenttivaatimukset:

1. Huokoinen, tärkkelyspohjainen pigmentti- ja täyteainetuote, t u n n e t t u siitä, että se käsittää stabiilin vaahdon, joka sisältää vaahtokuplia, jotka kooltaan ovat keskimäärin
5 pienempiä kuin noin 10 mikrometriä.
2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen tuotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
- 10 a) liuotetaan tärkkelyksen vesigeeliin ilmaa tai muuta kaasua alhaisessa lämpötilassa, mahdollisesti ylipaineessa, minkä jälkeen lämpötilaa nostamalla saadaan aikaan kaasu/neste-faasierotus eli kuplien muodostuminen, jolloin tuote ristisilloitetaan stabiilin vaahdon muodostamiseksi, tai
- 15 b) sekoitetaan tärkkelysgeeliin ilmaa geelin vaahdottamiseksi ja vaahdotettu geeli jäähdytetään nopeasti vaahdon stabiloimiseksi, tai
- 20 c) muodostetaan tärkkelysten vesiliuosten ja orgaanisten liuottimien kanssa mikrokuplainen emulsio intensiivisessä sekoituksessa pinta-aktiivisten aineiden ja ristisilloitusreagenssin läsnäollessa, tai
- 25 d) saatetaan kiinteä tärkkelysjohdannainen kosketuksiin korkeapaineisen hiilidioksidin kanssa, olosuhteissa, joissa korkeapaineinen hiilidioksidi tunkeutuu tärkkelys- johdannaiseen, joka hiilidioksidin vaikutuksesta turpoaa, minkä jälkeen hiilidioksidissa turvonneen tärkkelysjohdannaisen paine alennetaan nopeasti niin, että paineenalennuksen jälkeen saadaan aikaan huokoista materiaalia.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että c-vaihtoehdossa
25 tärkkelysjohdannainen liuotetaan veteen liuokseksi, jonka pitoisuus on noin 1 – 30 paino-%, edullisesti noin 5 – 20 paino-%, sopivimmin noin 10 – 15 paino-%.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyspitoiseen liuokseen lisätään stabiiliuden lisäämiseksi 0,01 – 10 paino-%, edullisesti noin 0,1 – 5
30 paino-% silloitusainetta, kuten glyksaalia.
5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että d-vaihtoehdossa kiinteä tärkkelysesteri tai -etteri, jonka substituoitioaste on alueella 0,5 – 3,0 mol/mol, edullisesti ainakin 1,0, saatetaan kosketuksiin pääasiassa hiilidioksidia sisältävän aineen

kanssa korostetussa paineessa ja lämpötilassa, minkä jälkeen selluloosaesterin tai selluloosaetterin kanssa kosketuksissa olleen, pääasiassa hiilidioksidia sisältävän aineen paineen annetaan nopeasti alentua siten, että paineenalennuksen jälkeen saadaan mikrohuokoista tärkkelysesteriä tai -etteriä.

5

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysesteri tai -etteri saatetaan kosketuksiin pääasiassa hiilidioksidia sisältävän aineen kanssa 100 – 310 barin paineessa ja 50 – 100 ° C:n lämpötilassa.

10

7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysesteri tai -etteri saatetaan kosketuksiin sellaisen hiilidioksidin kanssa, johon on lisätty pienimolekyylistä alkoholia tai esterä.

15

8. Jonkin patenttivaatimuksen 5 – 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiilidioksidissa on pienimolekyylistä alkoholia tai esterä 1 – 15 paino- %.

20

9. Jonkin patenttivaatimuksen 5 – 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysesterin tai -etterin kanssa kosketuksissa olevan, pääasiassa hiilidioksidia sisältävän aineen paine alennetaan oleellisesti alhaisempaan paineeseen 0,08 – 7 sekunnin kuluessa.

25

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen tuote tai menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyspohjainen materiaali sisältää tärkkelyseetteriä, etenkin hydroksialkyyli-tärkkelystä, tai tärkkelysesteriä, kuten tärkkelysalkenyylisukkinaattia.

30

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen tuote tai menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysgeelien/-vaahtojen ominaisuuksien modifioimiseksi käytetään hydroksialkyyli-tärkkelystä ja tärkkelysalkenyylisukkinaattia sisältävää lähtöainetta.

12. Tärkkelyspohjaisen vaahdon käyttö paperin ja kartongin pigmenttinä ja/tai täyteaineena.

(57) Tiivistelmä

- Huokoinen, tärkkelyspohjainen pigmentti- ja täyteainetuote, joka käsittää vaahdon, joka sisältää
- 5 vahtokuplia, jotka kooltaan ovat keskimäärin pienempiä kuin noin 10 mikrometriä, ja menetelmä sen valmistamiseksi. Tärkkelyksestä voidaan valmistaa mikrohuokoista vaahtoa, joka voidaan stabiloida mikrokapseleiksi. Näiden sisähalkaisijan ja seinän-
- 10 paksuuden sopivalla valinnalla saadaan materiaalin valonsirontakyky maksimoiduksi, jolloin rakenteella on hyvät opasiteettiominaisuudet. Mikrokapseli-rakenteelle on myös ominaista massaansa nähden hyvät lujuusominaisuudet.

L 6

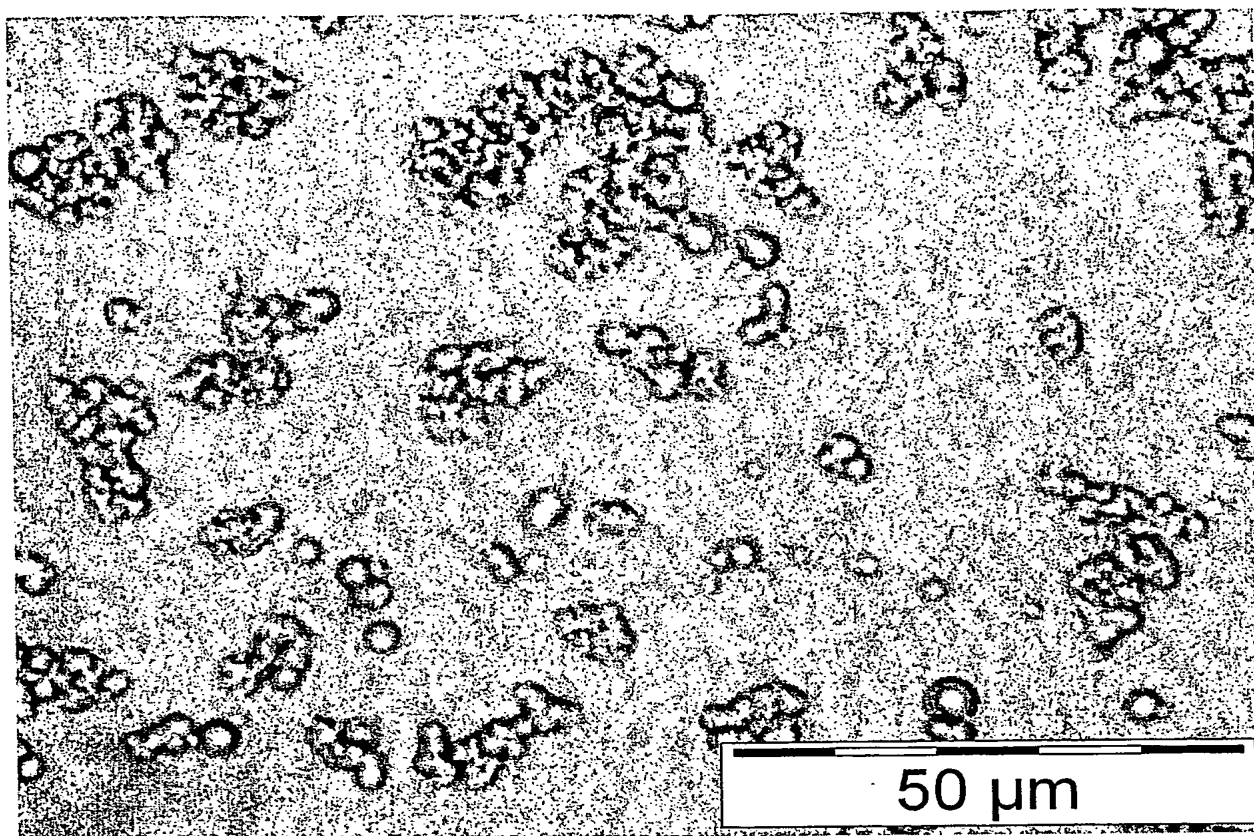


Fig. 1

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FI04/000576

International filing date: 01 October 2004 (01.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FI
Number: 20035172
Filing date: 02 October 2003 (02.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 December 2004 (20.12.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse